

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 32420121152118

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

非真空纳米粒子墨水法制备 CIGS 薄膜

太阳电池吸收层

Preparation of CIGS Thin Film Solar Cell Absorber from
Non-vacuum Nanoparticle Inks

崔 鑫

指导教师姓名: 张风燕 教授

专 业 名 称: 光 伏 工 程

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

在低成本高效率太阳能电池的开发体系中，I-III-VI₂族化合物如铜铟硒（CISe）、铜铟镓硒（CIGS）等是其中极具发展前景的一类太阳能电池材料，它具有以下优点：是一种直接带隙材料，光吸收系数高、长期辐照下稳定性好、光电转换效率高等等。然而，当前制备高效率的CIGS电池需要高真空的制程工艺，如共蒸发工艺或溅射工艺，但是这些工艺都不可避免涉及到高温和复杂设备等因素导致的高成本，而采用纳米粒子墨水法制备CIGS太阳能电池吸收层，可以有效避免高真空制程工艺带来的问题，并且可通过简单的印刷或卷对卷工艺在大面积基底上成膜制备出高效率的CIGS太阳能电池。

论文的第一部分，采用简单的热溶剂法，以铜、铟、镓无机盐和硒金属为原料在油胺溶剂中发生反应合成出CIGS纳米粒子。分析结果发现，在反应温度为260℃和反应时间为1 h的条件下可以制得具有黄铜矿结构的CIGS纳米粒子，并且可通过改变原料的摩尔比实现获得不同化学计量比、光电性质可调的CIGS纳米粒子。此外，我们首次提出一种绿色、经济的化学合成方法，即采用丙三醇和油胺做为混合溶剂合成CIGS纳米粒子。研究结果发现，仅需30%的油胺用量便可获得20 nm左右、纯净无杂相、易分散的CIGS纳米粒子，同样可通过改变原料的摩尔比获得不同化学计量比的CIGS纳米粒子。

论文的第二部分，我们采用不同的涂膜工艺（滴涂、刮涂工艺）在玻璃和钼/玻璃基底上涂覆制备CIGS薄膜，并研究探讨了硒化工艺的影响因素。研究结果发现，刮涂法具有材料利用率高、成膜均匀的特点，是一种可行的涂膜工艺。此外，退火硒化是CIGS薄膜二次晶粒生长必不可少的关键工艺，在退火温度为550℃、退火时间为20 min的硒化条件下，可制备出光学、电学性能良好的CIGS太阳能电池吸收层。最后，在硒化退火前通过预先溶液浸泡的方式引入Na、K元素，从而使得薄膜的晶粒取向生长和二次长大。

综上所述，本论文提出了一种绿色、低成本的CIGS纳米粒子溶液化学合成方法，并研究优化了纳米粒子的制备工艺、涂膜工艺及硒化工艺的实验参数对CIGS薄膜质量的影响，制备出了光学、电学性能良好，适合于薄膜太阳能电池应

用的 CIGS 电池吸收层。

关键词：铜铟镓硒 纳米粒子 非真空

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

In developing high-throughput and low cost solar cells, chalcopyrite compounds including copper indium selenium (CISe), copper indium gallium selenium (CIGS), which belong to I-III-VI₂ semiconducting materials, are one of the most promising materials for photovoltaic (PV) application. They have emerged as leading materials in photovoltaic materials due to their unique properties, such as direct band-gap semiconductors with high optical absorption coefficients, stability under long-term excitation and demonstrated high power conversion efficiencies (PCE). However, most high efficiency CIGS PV devices are fabricated using vacuum-based deposition processes, such as co-evaporation and sputtering, which need high-temperature and high expense. CIGS solar cell absorber can be deposited from solution using semiconductor nanocrystal inks to alleviate the problems caused by high-temperature and vacuum processing. The inks can spread onto large substrate areas using high throughput printing processes.

In the first half of the thesis, we develop a simple and convenient synthesis of CIGS nanoparticles by heating metal salt as starting materials and oleylamine as a solvent. We find that reaction on 260°C for 1h can lead to chalcopyrite structure CuInSe₂. Also, the In/Ga ratio in the CIGS nanoparticles, whose optical properties correspond to those of the bulk materials, can be controlled by varying the In/Ga ratio in the reaction. Moreover, we have investigated a facile and economic route to synthesize chalcopyrite CIGS nanocrystals by heating metal chlorides in a selenium solution containing OLA and glycerol. Characterizations show that CuInSe₂ with a chalcopyrite structure was formed by using a volume content of OLA as small as ~30%. No variation was found in the compound phase between samples synthesized in a mixed solvent with 30% OLA and in 100% OLA added solvent. The particle sizes are below 20 nm and they are easy to disperse in toluene solvent. Furthermore, we use

this method to prepare CIGS nanocrystals with different band gap energies by varying the In/Ga ratio of the reactants.

The second half of the thesis examines coating techniques including dip-coating, blade-coating on soda lime glass (SLG) or Mo/SLG substrate and sintering process for grain growth of CIGS absorber. The results show that blade-coating method for film formation is the most promising deposition method due to its high material utilization and easily controllable film thickness. In addition, for inks that are composed of multiple kinds of nanocrystals, sintering must be accompanied by reaction and solid state diffusion to form the desired absorber. It is shown that sintering CIGS nanocrystals in a selenium atmosphere at 550°C for 20 min to form CIGS films yield much higher quality absorber layers than that in an inert atmosphere. Also, we can conclude that Na and K elements help to form larger crystal in thin film with soaking in solution before selenization.

Therefore, this thesis provides unique pathways for nanocrystal synthesis to form a low-cost and green nano ink, discovers coating techniques and efficient selenization processing to improve the optoelectronic quality of the absorber, which may be suitable to fabricate thin film solar cell.

Keywords: CIGS; Nanoparticles; Non-vacuum

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 太阳能电池基础.....	2
1.2.1 太阳能电池原理.....	2
1.2.2 薄膜太阳能电池分类.....	3
1.3 CIGS 薄膜太阳能电池	6
1.3.1 CIGS 薄膜太阳能电池发展历程	6
1.3.2 CIGS 薄膜电池结构与工作原理	7
1.4 CIGS 薄膜太阳能电池吸收层材料	9
1.4.1 CIGS 薄膜材料结构与特性	9
1.4.2 CIGS 薄膜材料的制备方法	11
1.5 纳米粒子墨水法制备 CIGS 吸收层	12
1.6 本论文的选题依据和研究内容.....	15
第二章 实验方法与过程	16
2.1 实验原料设备	16
2.2 实验工艺流程.....	17
2.2.1 CIGS 纳米粒子的合成及墨水制备	17
2.2.2 纳米粒子墨水制备 CIGS 吸收层薄膜	19
2.3 分析测试内容.....	20
2.3.1 SEM 表面形貌分析	20
2.3.2 元素组成分析.....	20
2.3.3 XRD 组成物相分析	21

2.3.4	TEM 晶体结构分析	21
2.3.5	UV 光谱吸收测试	21
2.3.6	电学性能参数测试	22
第三章	CIGS 纳米粒子合成及墨水制备	23
3.1	单一溶剂体系制备 CIGS 纳米粒子的研究	23
3.1.1	实验过程	23
3.1.2	实验设计	24
3.1.3	离心次数对纳米粒子纯度的影响	25
3.1.4	反应时间对 CuInSe_2 纳米粒子的影响	27
3.1.5	反应温度对 CuInSe_2 纳米粒子的影响	29
3.1.6	不同 In/Ga 元素比的 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 纳米粒子的合成	31
3.1.7	小结	35
3.2	混合溶剂体系制备 CIGS 纳米粒子的研究	36
3.2.1	实验过程	36
3.2.2	实验设计	37
3.2.3	混合溶剂体积比对 CuInSe_2 纳米粒子的影响	38
3.2.4	不同 In/Ga 元素比的 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 纳米粒子的合成	42
3.2.5	小结	46
第四章	纳米粒子墨水制备 CIGS 薄膜及性能测试	48
4.1	CIGS 纳米粒子墨水成膜工艺研究	48
4.1.1	实验过程	49
4.1.2	实验设计	49
4.1.3	不同基底上 CIS 薄膜的成膜效果	50
4.1.4	不同涂膜方式对 CIS 薄膜的影响	52
4.1.5	不同合成温度的纳米粒子墨水对薄膜的影响	53
4.1.6	小结	53
4.2	CIGS 薄膜硒化工艺研究	54
4.2.1	实验设计	55

4.2.2	硒化对 CIGS 薄膜的影响	57
4.2.3	硒化温度对 CIGS 薄膜的影响	58
4.2.4	硒化时间对 CIGS 薄膜的影响	63
4.2.5	Na 元素对 CIGS 薄膜的影响	65
4.2.6	K 元素对 CIGS 薄膜的影响	69
4.2.7	小结	70
4.3	CIGS 薄膜性能测试	71
4.3.1	CIGS 薄膜的电学性能测试	71
4.3.2	CIGS 薄膜的光学性能测试	74
4.3.3	小结	75
第五章	结论	76
	参考文献	78
	个人简历及发表的科研成果	86
	致谢	87

Content

Chinese Abstract	I
Abstract.....	III
Chapter 1 General Introduction.....	1
1.1 Introduction	1
1.2 Basic knowledge of solar cells.....	2
1.2.1 Working principles of solar cells	2
1.2.2 Classification of thin film solar cells	3
1.3 CIGS thin film solar cells.....	6
1.3.1 Development history of CIGS thin film solar cells	6
1.3.2 Structure and principle of CIGS thin film solar cells	7
1.4 CIGS thin film solar cells absorber material	9
1.4.1 Structure and properties of CIGS absorber material	9
1.4.2 Preparation method of CIGS absorber material	11
1.5 Preparation of CIGS absorber from nano inks	12
1.6 Topic basis and research content of this paper	15
Chapter 2 Experimental method and process.....	16
2.1 Experimental material and equipment.....	16
2.2 Experimental process	17
2.2.1 Synthesis of CIGS nanoparticles and preparation of inks	17
2.2.2 Preparation of CIGS absorber from nano inks.....	19
2.3 Analysis and characterization	20
2.3.1 SEM analysis of surface morphology	20
2.3.2 Elements analysis	20
2.3.3 XRD analysis of phase constitution.....	21

2.3.4	TEM analysis of crystal structure	21
2.3.5	UV absorption spectroscopy	21
2.3.6	Electrical performance test	22

Chapter 3 Synthesis of CIGS nanoparticles and preparation of inks23

3.1	Research on synthesis of CIGS nanoparticles in single solvent	23
3.1.1	Experimental process	23
3.1.2	Experimental design.....	24
3.1.3	The influence of centrifugal number on purity of nanoparticles	25
3.1.4	The influence of reaction time on CuInSe ₂ nanoparticles	27
3.1.5	The influence of reaction temperature on CuInSe ₂ nanoparticles ...	29
3.1.6	Synthesis of CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂ nanoparticles with different In/Ga ratio	31
3.1.7	Brief summary	35
3.2	Research on synthesis of CIGS nanoparticles in mixed solvent.....	36
3.2.1	Experimental process	36
3.2.2	Experimental design.....	37
3.2.3	The influence of mixed solvent with different OLA volume ratio on CuInSe ₂ nanoparticles	38
3.2.4	Synthesis of CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂ nanoparticles with different In/Ga ratio	42
3.2.5	Brief summary	46

Chapter 4 CIGS thin film prepared from nano inks and its

performance test48

4.1	Research on process of CIGS film-forming from nano inks	48
4.1.1	Experimental process	49
4.1.2	Experimental design.....	49
4.1.3	CuInSe ₂ films formed on different substrate	50
4.1.4	CuInSe ₂ films formed with different coating process	52
4.1.5	Films formed from CIGS nano inks with different synthesis temperature	53

4.1.6	Brief summary	53
4.2	Research on process of CIGS film selenization	54
4.2.1	Experimental design.....	55
4.2.2	The influence of selenization on CIGS films.....	57
4.2.3	The influence of selenization temperature on CIGS films.....	58
4.2.4	The influence of selenization time on CIGS films.....	63
4.2.5	The influence of sodium on CIGS films	65
4.2.6	The influence of potassium on CIGS films.....	69
4.2.7	Brief summary	70
4.3	Performance testing of CIGS thin film.....	71
4.3.1	Electrical performance test of CIGS thin film	71
4.3.2	Optical performance test of CIGS thin film.....	74
4.3.3	Brief summary	75
Chapter 5	Conclusion	76
References		78
Resume and Publications		86
Acknowledgement		87

第一章 绪论

1.1 引言

能源是人类社会赖以生存和发展的重要物质保障。随着人类能源需求的快速增长和全球对“温室效应”的关注，开发利用清洁能源成为现在和未来世界能源科技发展的重要方面。近年来，我国部分地区频频爆发“雾霾”天气，显示出以化石能源为主的能源结构，对环境和人类社会带来的巨大危害。因此，开发利用可再生能源，促进能源结构的调整，实现未来能源和环境的可持续发展意义重大。

太阳能光伏发电是将太阳能直接转化为电能的一种清洁的可再生能源利用方式。国际能源署（IEA）发布的太阳能发电 2014 版路线图^[1]，对太阳能光伏发电未来发展做出了 2050 年世界光伏发电的发电量占总发电量的 16% 的预测，而中国其中的份额占到 35%，如图 1.1 所示。所以说光伏发电将是未来人类获得

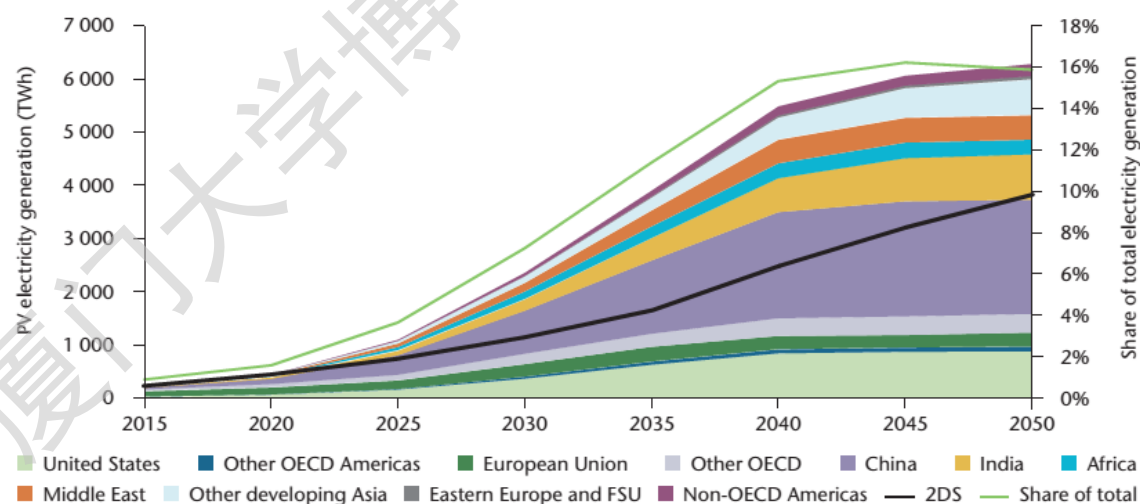


图 1.1 IEA 太阳能发电路线图世界光伏发电量预测^[1]

Figure 1.1 Regional production of PV electricity envisioned in this roadmap

能源的主要方式之一，而光伏发电的载体是太阳电池。目前在民用领域广泛应用的太阳电池主要是晶体硅太阳电池^[2]，占目前产量和应用的 85% 以上，与晶体硅

太阳电池相比，薄膜太阳电池所占市场份额还很少，但不可忽视的是薄膜太阳电池有诸多优点，如节省半导体材料；材料和器件同步完成、便于大面积连续化生产、工艺技术简单、制造成本低；采用低温制备工艺、便于使用廉价衬底、降低能耗和能量回收期短等，被公认为太阳电池发展的主要方向之一^[3, 4]。

铜铟镓硒 $[\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2]$ ，简称 CIGS 薄膜太阳电池是在玻璃、不锈钢、聚合物等廉价基底上，沉积厚度约为 $3\sim 4\mu\text{m}$ 薄膜得到的化合物半导体光伏器件，具有低成本、性能稳定、弱光特性好、光吸收系数高^[5, 6]和光电转换率高^[7, 8]等特点。CIGS 太阳电池的转化效率世界纪录为 21.7%，由德国巴登符腾堡太阳能和氢能研究中心（ZSW）在 2014 年创造。^[9]

1.2 太阳电池基础

1.2.1 太阳电池原理

当半导体的表面受到太阳光照射时，其中能量大于或等于半导体的禁带宽度光子能够使电子挣脱原子核的束缚，从而产生大量的电子-空穴对，这种现象称为内光电效应（原子把电子打出金属的现象称为外光电效应）^[10]。太阳电池就是依靠内光电效应把光能直接转化成电能的一种器件^[11]，其核心结构是由 P 型半导体和 N 型半导体组成的 p-n 结，如图 1.2 所示^[12, 13]。

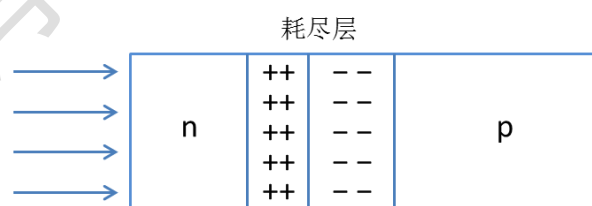


图 1.2 光照 p-n 结表面

Figure1. 2 Illumination on the surface of p-n junction

由于 P 型半导体和 N 型半导体两边自由载流子存在浓度差，当 N 型半导体与 P 型半导体两者紧密接触时，电子和空穴分别发生移动并复合，在原地留下不能运动的掺杂离子，在 P 型和 N 型半导体接触处形成空间电荷区。该区域又称为耗尽层，产生一个由 N 区指向 P 区的内建电场，在此内建电场的作用下，P 型

和 N 型半导体的费米能级拉平至 E_F ，这时导带和价带会发生弯曲并形成一个势垒层，如图 1.3 (a)。

当光照时，入射光将在 P 型半导体和 N 型半导体激发出电子空穴对，空穴对扩散到结电场时在自建电场的作用下分开。光生电子在 N 区附近聚集，光生空穴在 P 区附近聚集，这就是所谓的电子空穴对被自建电场分离。当光生电流与正向结电流相等时，PN 结两端将建立起稳定的电势差，即光生电压 $qV_D - qV$ ，如图 1.3 (b)。此时，用导线连接负载，就会产生直流电。

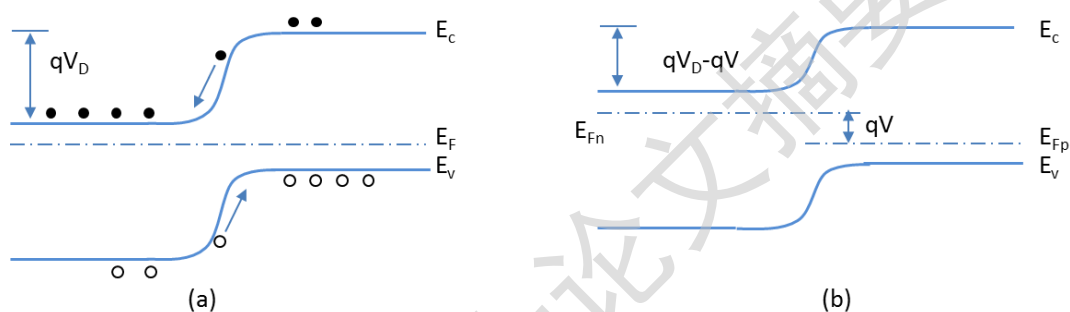


图 1.3 (a)热平衡 p-n 结能带图 (b) 光照 p-n 结能带图

Figure 1.3 (a) Band gap of p-n junction on thermal equilibrium (b) Band gap of p-n junction under illumination

1.2.2 薄膜太阳能电池分类

太阳能电池按照材料划分，可以分为硅太阳能电池、化合物薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池和有机聚合物太阳能电池等。

硅太阳能电池又分为单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池和非晶硅太阳能电池三种。

薄膜太阳能电池主要分为：硅基薄膜太阳能电池、碲化镉太阳能电池、铜铟镓硒太阳能电池、染料敏化太阳能电池和有机聚合物太阳能电池等^[13]。

1.2.2.1 硅基薄膜太阳能电池

硅基薄膜太阳能电池分非晶硅太阳能电池、微晶硅太阳能电池和多晶硅薄膜太阳能电池

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.